

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 68/08, 69/96	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37419 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09697 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 59 295.7 22. Dezember 1998 (22.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HESSE, Carsten [DE/DE]; Hüserheide 48, D-47918 Tönisvorst (DE). JANSEN, Ursula [DE/DE]; Sprödenalstrasse 84, D-47799 Krefeld (DE). RECHNER, Johann [DE/DE]; Friedrich-Kramer-Strasse 2, D-47906 Kempen (DE). REISINGER, Claus-Peter [DE/DE]; Gartenstrasse 61, D-47798 Krefeld (DE). EEK, Rob [NL/DE]; Roggendorfstrasse 63, D-51061 Köln (DE). HALLENBERGER, Kaspar [DE/DE]; Vincent-van-Gogh-Strasse 44, D-51375 Leverkusen (DE). FRIEDRICH, Martin [DE/DE]; Vor Selkoren 33, D-51069 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR REPROCESSING REACTION MIXTURES CONTAINING DIARYL CARBONATE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON DIARYLCARBONATHALTIGEN REAKTIONSMISCHUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for reprocessing reaction mixtures containing diaryl carbonate, an aromatic hydroxy compound, water, a base, a quaternary salt and optionally, other catalyst components, said reaction mixtures being obtained in the production of diaryl carbonates by direct carbonylation of aromatic hydroxy compounds. The reaction mixture is reprocessed in such a mild manner in the inventive method that the catalyst system is hardly damaged at all and can subsequently be returned to the reaction step.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyverbindung, Wasser, Base, quaternäres Salz und gegebenenfalls weitere Katalysatorkomponenten enthaltenden Reaktionsmischungen, die bei der Herstellung von Diarylcarbonaten durch Direktcarbonylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen erhalten werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Reaktionsmischung so schonend aufgearbeitet, daß das Katalysatorsystem kaum geschädigt wird und anschließend wieder in den Reaktionsschritt zurückgeführt werden kann.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Konigreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PI	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Aufarbeitung von diarylcarbonathaltigen Reaktionsmischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Diaryl-
5 carbonat, aromatische Hydroxyverbindung, Wasser, Base, quaternäres Salz und
gegebenenfalls weitere Katalysatorbestandteile enthaltenden Reaktionsmischungen,
die bei der Herstellung von Diarylcarbonaten durch Direktcarbonylierung von
aromatischen Hydroxyverbindungen erhalten werden. Bei dem erfindungsgemäßen
Verfahren wird die Reaktionsmischung so schonend aufgearbeitet, daß das Kataly-
10 satorsystem kaum geschädigt wird und anschließend wieder in den Reaktionsschritt
zurückgeführt werden kann.

EP-A 507 546 offenbart ein Verfahren zur Aufarbeitung diarylcarbonathaltiger
Reaktionsmischungen, die durch Direktcarbonylierung aromatischer Hydroxy-ver-
15 bindungen erhalten werden. Dabei werden aus dem Reaktionsgemisch zunächst die
aromatische Hydroxyverbindung und in einem weiteren Schritt das gebildete Diaryl-
carbonat destillativ vollständig entfernt. Bei den hierfür notwendigen hohen Tempe-
raturen und langen Verweilzeiten werden die in der Reaktionsmischung enthaltenen
katalytisch wirksamen Komponenten vollständig deaktiviert bzw. zerstört. Weiter-
20 hin kommt es zu Ausbeuteverlusten durch Nebenreaktionen des Diarylcarbonats im
Destillationssumpf.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, bei dem die Reaktionsmischung so schonend
aufgearbeitet wird, daß das Katalysatorsystem kaum geschädigt wird und an-
25 schließend wieder in den Reaktionsschritt zurückgeführt werden kann. Auch die Ab-
trennung des Diarylcarbonats erfolgt so schonend, daß kaum Nebenreaktionen auf-
treten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktions-
30 mischungen aus der Herstellung von Diarylcarbonaten durch Direktcarbonylierung
von aromatischen Hydroxyverbindungen, bei dem eine Diarylcarbonat, aromatische

Hydroxyverbindung, Wasser, Base, quaternäres Salz und gegebenenfalls weitere Katalysatorbestandteile enthaltende Reaktionsmischung in einer nur eine theoretische Trennstufe aufweisenden Destillationsapparatur bei Drücken von 1 bis 100 mbar und Temperaturen von 80 bis 160°C aufgetrennt wird in eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyverbindung, Base, quaternäres Salz und gegebenenfalls weitere Katalysatorbestandteile enthaltende Flüssigphase und eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyverbindung und Wasser enthaltende Gasphase, die Flüssigphase dem Reaktionsschritt der Direktcarbonylierung ohne weitere Aufarbeitung wieder zugeführt und die Gasphase anschließend weiter aufgearbeitet wird.

10

In einer weiteren Ausführungsform enthält die Reaktionsmischung außerdem noch einen Platinmetallkatalysator und einen Cokatalysator. Diese verbleiben nach der Auftrennung in der Flüssigphase und werden in dieser, gegebenenfalls nach Abtrennung von desaktivierten Katalysatorbestandteilen, dem Reaktionsschritt der Direktcarbonylierung ohne weitere Aufarbeitung wieder zugeführt.

15

Die Herstellung von Diarylcarbonaten durch Direktcarbonylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen ist bekannt (siehe z.B. US-A 4,349,485, US-A 5,231,210, EP-A 667 336, EP-A 858 991, US-A 5,760,272).

20

Dabei wird eine aromatischen Hydroxyverbindung der Formel



worin

25

R substituiertes oder nicht substituiertes C₆-C₁₂-Aryl, bevorzugt substituiertes oder nicht substituiertes Phenyl, besonders bevorzugt nicht substituiertes Phenyl bedeutet,

30

mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff in Gegenwart eines Platinmetall-Katalysators, eines Cokatalysators, eines quaternären Salzes und einer Base bei einer Temperatur von

30 bis 200°C, bevorzugt 30 bis 150°C, besonders bevorzugt 40 bis 120°C und einem Druck von 1 bis 200 bar, bevorzugt 2 bis 100 bar, besonders bevorzugt 5 bis 50 bar umgesetzt.

- 5 Die Zusammensetzung der Reaktionsgase Kohlenmonoxid und Sauerstoff kann in weiten Konzentrationsgrenzen variiert werden, es wird jedoch zweckmäßigerweise ein CO:O₂-Molverhältnis (normiert auf CO) von 1:(0,001-1,0) bevorzugt 1:(0,01- 0,5) und besonders bevorzugt von 1:(0,02-0,3) eingestellt. Der Sauerstoffpartialdruck ist bei diesen Molverhältnissen groß genug, um hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreichen zu
10 können und gleichzeitig keine explosionsfähigen Kohlenmonoxid/Sauerstoff-Gasgemische bilden zu können. Die Reaktionsgase unterliegen keinen besonderen Reinheitsanforderungen. So kann Synthesegas als CO-Quelle und Luft als O₂-Träger dienen, es ist jedoch darauf zu achten, daß keine Katalysatorgifte wie z.B.: Schwefel oder dessen Verbindungen eingetragen werden. Bevorzugt werden reines CO und reiner Sauerstoff
15 verwendet.

- Bei den umsetzbaren aromatischen Hydroxyverbindungen handelt es sich beispielsweise um Phenol, p-tert.-Butylphenol, o-, m- oder p-Kresol, o-, m- oder p-Chlorphenol, o-, m- oder p-Ethylphenol, o-, m- oder p-Propylphenol, o-, m- oder p-Methoxyphenol,
20 2,6-Dimethylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 1-Naphthol, 2-Naphthol und Bisphenol A, bevorzugt um Phenol. Allgemein handelt es sich im Falle einer Substitution der aromatischen Hydroxyverbindung um 1 oder 2 Substituenten in der Bedeutung von C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom.

- 25 Einsetzbare Basen sind Alkali-, quaternäre Ammonium-, oder quaternäre Phosphoniumsalze von aromatischen Hydroxyverbindungen der Formel (I), wie beispielsweise Kaliumphenolat, Natriumphenolat, Tetrabutylammoniumphenolat. Alternativ können auch Trialkylamine wie Tributylamin, Diisopropylethylamin, DBU, DBN, oder auch andere Basen, z.B. Kalium-tert.-butanolat, Alkalimetallhydroxyde und Erdalkalimetall-
30 hydroxyde, verwendet werden.

Die Base wird in einer von der Stöchiometrie unabhängigen Menge zugesetzt. Das Verhältnis von Platinmetall, z.B. Palladium, zu Base wird vorzugsweise so gewählt, daß pro Grammatom Platinmetall, z.B. Palladium, 0,1 bis 500, bevorzugt 0,3 bis 200 besonders bevorzugt 0,9 bis 130 Äquivalente Base eingesetzt werden.

5

Das Verfahren wird vorzugsweise ohne Lösungsmittel durchgeführt. Selbstverständlich können auch inerte Lösungsmittel verwendet werden. Als Beispiele für Lösungsmittel seien Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidinon, t-Butanol, Cumylalkohol, Isoamylalkohol, Tetramethylharnstoff, Diethylenglykol, halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chlorbenzol oder Dichlorbenzol) und Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, t-Butylmethylether und veretherte Glykole, genannt.

10

Geeignete Platinmetall-Katalysatoren bestehen aus mindestens einem Edelmetall der Gruppe VIII, vorzugsweise Palladium. Es kann in verschiedener Form zugegeben werden. Palladium kann in metallischer Form oder bevorzugt in Form von Palladium-Verbindungen der Oxidationsstufen 0 und +2, wie beispielsweise Palladium(II)-acetylacetonat, -halogenide, -carboxylate von C₂-C₆-Carbonsäuren, -nitrat, -oxide oder Palladiumkomplexe, die beispielsweise Olefine, Amine, Phosphine und Halogenide enthalten können, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Palladiumbromid und Palladiumacetylacetonat.

15

20

Die Menge an Platinmetall-Katalysator ist nicht beschränkt. Meist wird so viel Katalysator zugesetzt, daß die Konzentration des Metalls im Reaktionsansatz 1 - 3000 ppm beträgt, bevorzugt sind Konzentrationen von 5 - 500 ppm.

25

Als Cokatalysator wird ein Metall der Gruppen III A, III B, IV A, IV B, V B, I B, II B, VI B, VII B, der Seltenerdmetalle (Atomnummern 58-71) oder der Eisengruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) eingesetzt, wobei das Metall in verschiedenen Oxidationsstufen eingesetzt werden kann. Bevorzugt werden Mn, Cu, Co, V, Zn, Ce und Mo eingesetzt, z.B. Mangan(II), Mangan(III), Kupfer(I), Kupfer(II), Kobalt(II), Kobalt(III), Vanadium(III) und Vanadium(IV). Die Metalle können bei-

30

- 5 -

spielsweise als Halogenide, Oxide, Carboxylate von C₂-C₆-Carbonsäuren, Diketonate oder Nitrate sowie als Komplexverbindungen, die beispielsweise Kohlenmonoxid, Olefine, Amine, Phosphine und Halogenide enthalten können, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Mn, Cu, Mo und Ce eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Manganverbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet, besonders
5 bevorzugt Mangan(II)komplexe, ganz besonders bevorzugt Mangan(II)acetylacetonat bzw. Mangan(III)-acetylacetonat.

Der Cokatalysator wird in einer solchen Menge zugesetzt, daß seine Konzentration im Bereich von 0,0001 bis 20 Gew.-% des Reaktionsgemisches liegt, bevorzugt ist der
10 Konzentrationsbereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%.

Bei den quaternären Salzen kann es sich beispielsweise um mit organischen Resten substituierte Ammonium-, Guanidinium-, Phosphonium- oder Sulfoniumsalze handeln. Geeignet sind Ammonium-, Guanidinium-, Phosphonium- und Sulfoniumsalze, die als organische Reste C₆- bis C₁₀-Aryl-, C₇- bis C₁₂-Aralkyl- und/oder C₁- bis C₂₀-Alkyl-Reste und als Anion ein Halogenid, Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat tragen. Bevorzugt werden Ammoniumsalze eingesetzt, die als organische Reste C₆- bis C₁₀-
15 Aryl-, C₇- bis C₁₂-Aralkyl- und/oder C₁- bis C₂₀-Alkyl-Reste und als Anion ein Halogenid tragen, besonders bevorzugt ist Tetrabutylammoniumbromid. Die Menge eines solchen quaternären Salzes kann beispielsweise 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches, betragen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,5 -
20 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 - 5 Gew.-%.

25 Für die Diarylcarbonatherstellung können homogene Katalysatorsysteme eingesetzt werden oder heterogene Katalysatoren, bei denen das Platinmetall oder das Platinmetall und der Cokatalysator auf einem heterogenen Träger aufgebracht sind. Bei den heterogenen Katalysatorsystemen sind die übrigen Komponenten des Katalysatorsystems, wie die Base, die quaternäre Verbindung und gegebenenfalls der Cokatalysator, weiterhin in der Reaktionslösung homogen gelöst.
30

Der heterogene Trägerkatalysator kann ortsfest in Rührbehältern, Blasensäulen, einem Rieselphasenreaktor oder Kaskaden dieser Reaktoren eingesetzt werden. Eine Abtrennung des Trägerkatalysators aus dem Reaktionsgemisch entfällt dann völlig.

5

Bei der Herstellung von Diarylcarbonaten durch Direktcarbonylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen wird eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyverbindung, Wasser, Base und quaternäres Salz enthaltende Reaktionsmischung erhalten. Wird ein homogenes Katalysatorsystem verwendet, so enthält die Reaktionsmischung außerdem noch Platinmetallkatalysator und Cokatalysator.

10

Die Reaktionsmischung wird nach der Reaktion bei Drücken von 1 bis 100 mbar, bevorzugt 5 bis 50 mbar, besonders bevorzugt 10 bis 40 mbar, und Temperaturen von 80 bis 160°C, bevorzugt 100 bis 140°C aufgetrennt in eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyverbindung, Base und quaternäres Salz sowie gegebenenfalls weitere Katalysatorbestandteile enthaltende Flüssigphase und eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyverbindung und Wasser enthaltende Gasphase. Wichtig ist dabei, daß die Auftrennung möglichst schnell durchgeführt wird, so daß die Reaktionsmischung nur kurze Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Daher wird die Auftrennung in einer Destillationsapparatur ausgeführt, die nur eine theoretische Trennstufe aufweist. So gelingt es, eine Gasphase zu erhalten, die neben aromatischer Hydroxyverbindung und Wasser auch Diarylcarbonat enthält. Die Auftrennung der Reaktionsmischung erfolgt bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder einem Verdampfer mit Zwangsumlauf und innen oder außen liegenden Heizregistern. Dabei werden Flüssig- und Gasphase bevorzugt im Gleichstrom geführt. Bei der Auftrennung der Reaktionsmischung wird das in der Reaktionsmischung enthaltene Wasser möglichst vollständig in die Gasphase überführt. Außerdem wird ein Teil des in der Reaktionsmischung enthaltenen Diarylcarbonats schonend in die Gasphase überführt, aus der es anschließend in reiner Form isoliert werden kann.

25
30

Bei der Auftrennung werden bevorzugt etwa 50 bis 90 Gew.-% der ursprünglichen Reaktionsmischung in die Gasphase überführt. Der Anteil der erhaltenen Flüssigphase beträgt etwa 10 bis 50 Gew.-% der eingesetzten Menge Reaktionsmischung. Wird der Anteil der Flüssigphase kleiner als 10 Gew.-%, so besteht die Gefahr, daß
5 vermehrt Nebenreaktionen auftreten können, die zur Desaktivierung des Katalysators und zu geringerer Ausbeute an Diarylcarbonat führen.

Die Flüssigphase kann dem Reaktionsschritt der Direktcarbonylierung ohne weitere Aufarbeitung wieder zugeführt werden. Bei der Verwendung homogener Katalysatorsysteme kann es vorteilhaft sein, vor der Rückführung der Flüssigphase desakti-
10 vierte Katalysatoranteile zu entfernen, beispielsweise durch Filtration.

Die bei der Auftrennung der Reaktionsmischung erhaltene Gasphase wird anschließend weiter aufgearbeitet. Bevorzugt geschieht dies durch fraktionierende
15 Kondensation. Hierbei wird eine im wesentlichen aus Diarylcarbonat und aromatischer Hydroxyverbindung bestehende Flüssigphase und eine im wesentlichen aus aromatischer Hydroxyverbindung und Wasser bestehende Gasphase erhalten. Die fraktionierende Kondensation wird vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 120°C, besonders bevorzugt 60 bis 100°C durchgeführt.

20 Bevorzugt wird die hierbei erhaltene Flüssigphase anschließend destillativ von der aromatischen Hydroxyverbindung befreit. Das erhaltene Diarylcarbonat kann anschließend einer weiteren Reinigung unterzogen werden, z.B. gewaschen, mit Adsorbentien behandelt, destilliert oder kristallisiert werden. Bevorzugt wird die abgetrennte
25 aromatische Hydroxyverbindung dem Reaktionsschritt der Direktcarbonylierung wieder zugeführt.

Bevorzugt wird man aus der bei der Auftrennung der Reaktionsmischung erhaltenen, im wesentlichen aus aromatischer Hydroxyverbindung und Wasser bestehenden Gas-
30 phase die aromatische Hydroxyverbindung isolieren und dem Reaktionsschritt der Direktcarbonylierung wieder zuführen. Die Isolierung der aromatischen Hydroxy-

- 8 -

verbindung aus der Gasphase erfolgt bevorzugt durch vollständige Kondensation und anschließende destillative Abtrennung leichtsiedender Verbindungen, insbesondere des Wassers, von der aromatischen Hydroxyverbindung.

Beispiele

Beispiel 1

5 Es wurde eine Apparatur verwendet, die aufgebaut war aus einem Autoklaven mit kontinuierlicher Gas- und Flüssigkeitsdosierung, Druckhalteeinrichtung sowie kontinuierlichem Flüssigkeitsaustrag, der über ein Puffergefäß direkt mit einem angeschlossenen Dünnschichtverdampfer und der Dünnschichtverdampfersumpf über eine Rückführleitung mit der Flüssigkeitsdosierung verbunden war.

10

Das kontinuierlich abgeführte Abgas des Autoklaven gelangte nach der Entspannung über nachgeschaltete Kühlfallen in online-Analysatoren für CO_2 und O_2 . Die Flüssigkeitsdosierung bestand aus drei kontinuierlichen Dosiereinheiten. Die nach dem Dünnschichtverdampfer erhaltenen Brüden wurden kondensiert.

15

In den Autoklaven wurden bei ca. 85°C und 14 bar über zwei Dosierpumpen pro Stunde 1200g einer Reaktionslösung bestehend aus ca. 120 ppm Pd (als PdBr_2), ca. 300 ppm Mn (als $\text{Mn}(\text{acac})_2$), ca. 2,5 Gew.-% TBAB (Tetrabutylammoniumbromid), ca. 1,5 Gew.-% TBAP (Tetrabutylammoniumphenolat) und Phenol eindosiert. Der Flüssigkeitsstand im Reaktor wurde auf ca. 1200 ml eingestellt. Gleichzeitig wurde 20 in den Autoklaven ca. 700 NL/h eines Gasgemisches bestehend aus 2.5 Vol.% Sauerstoff, 1,5 Vol.% Inertgas (N_2 , Ar usw.) und Rest zu 100% Kohlenmonoxid eindosiert. Das Abgas wurde in den Kühlfallen vom Reaktionswasser und Phenol befreit und den Analysatoren zugeführt.

25

Der Flüssigkeitsstrom aus dem Reaktor wurde kontinuierlich in den bei ca. 20 mbar und 120°C betriebenen Dünnschichtverdampfer überführt. Das den Dünnschichtverdampfer verlassende Sumpfprodukt wurde gesammelt, die Brüden bei ca. 42°C mittels Dephlegmatoren kondensiert. Nachdem genügend Sumpfprodukt gesammelt 30 worden war, wurde die Lösung nach Filtration und Verdünnung mit Frischphenol über die dritte Dosierpumpe dem Reaktor wieder zugeführt. Gleichzeitig wurden die

- 10 -

Fördermengen der ersten beiden Dosierpumpen und die Konzentrationen der Katalysatorkomponenten so eingestellt, daß die Konzentrationen und Mengenströme des Reaktorzulaufs den oben angegebenen Werten entsprach. Die Katalysatorergänzungen entsprachen den abfiltrierten bzw. abdestillierten Mengenströmen. Im
5 weiteren Verlauf wurde das Sumpfprodukt des Dünnschichtverdampfers ständig wie oben beschrieben der Reaktion wieder zugeführt. Die entnommenen DPC-, PhOH- und Wasser-Mengen wurden dem System in Form von Frischphenol, aufgeteilt auf die drei Dosierungen, wieder zugeführt. Durch schrittweise Erhöhung der Temperatur des Dünnschichtverdampfers auf ca. 140°C bei gleichem Vakuum wurde ein DPC-
10 Gehalt im Zulaufstrom des Reaktors von ca. 9 - 10 Gew.-% DPC eingestellt. Nach ca. 64 h war die Apparatur im Gleichgewicht, die DPC-Konzentration im Zulauf des Dünnschichtverdampfers betrug ca. 19 Gew.-%. In den Kühlfallen kondensierte stündlich etwa 6,3 g eines Phenol/Wasser-Gemischs. Mit dem Dünnschichtverdampfer wurde die pro Stunde im Reaktor gebildete DPC-Menge, gemeinsam mit
15 Phenol und restlichem Reaktionswasser abdestilliert. Das zwischen Destillat und Sumpf Verhältnis im Dünnschichtverdampfer betrug ca. 5,5 : 1. Der unverdünnte Sumpf des Dünnschichtverdampfers (vor Filtration, Verdünnung mit Frischphenol und Rückführung) bestand zu ca. 10 Gew.-% aus Phenol, zu ca. 56 Gew.-% aus DPC und enthielt ca. 25 Gew.-% Katalysatorsystem. Der restliche Teil des Sumpfes
20 bestand aus schwersiedenden Nebenprodukten.

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mittels HPLC. Die Raum-Zeit-Ausbeute an DPC, bezogen auf den Reaktorinhalt, betrug 96 g DPC/lh. Verkrustungen oder DPC-Verluste wurden nicht beobachtet.

25

Vergleichsbeispiel 2

Aus einem Versuchslauf analog Beispiel 1 wurden vor dem Verdampfer 1,2 l
30 Reaktionslösung aus der im Gleichgewicht befindlichen Apparatur entnommen. Der DPC-Gehalt der Lösung betrug 19,3 Gew.-% (HPLC-Analyse). Die destillative Auf-

arbeitung der Reaktionslösung erfolgte wie in Beispiel 1 der EP-B 507 546 beschrieben.

Bei ca. 15 Torr und 100°C Kolbeninnentemperatur destillierte zunächst Phenol ab.
5 Als im Vorlagekolben kein Destillat mehr kondensierte, wurde unter Stickstoffbeschleierung der Vorlagekolben ausgetauscht. Die Apparatur wurde erneut auf ein Vakuum von 15 Torr eingestellt und die Temperatur auf 165°C erhöht. Da kaum Destillat auftrat, wurde die Temperatur im Kolben in 5°C Schritten erhöht. Während der Destillation mußte die Temperatur des Kolbeninhalts ständig erhöht werden, bis
10 bei 205°C kein Destillat mehr auftrat.

Die Massenbilanz und Analyse der einzelnen Fraktionen und des Destillationsrückstands ergab, daß fast das gesamte Tetrabutylammoniumbromid und -phenolat bei der Destillation zerstört worden war. Der Destillationssumpf (4 % der Eduktmenge)
15 bestand im wesentlichen aus DPC, Hochsiedern und Katalysatorbestandteilen. Das abgetrennte Phenol der ersten Fraktion besaß eine GC-Reinheit von 99,7 %. Die zweite Fraktion bestand lediglich zu ca. 40% aus DPC, der Rest waren Phenol, Tributylamin und Schwersieder. Die Massenbilanz ergab deutlich mehr Phenol und Nebenprodukte und nur 68 % der im Edukt vorhandenen DPC-Menge.

20 Aufgrund dieser Ergebnisse ist eine wirtschaftliche Anwendung dieser in EP-B 507 546 beschriebenen Aufarbeitungsmethode nicht möglich, da neben dem DPC-Verlust das Katalysatorsystem nicht oder nur mit erheblichen Aufwand und unter vollständigem Verlust des eingesetzten TBAB und TBAP rückführbar ist.

25

Beispiel 3

Es wurde die Apparatur wie in Beispiel 1 beschrieben benutzt, der Dünnschichtverdampfer wurde aber durch einen Fallfilmverdampfer ersetzt und es wurde
30 zusätzlich eine Aufarbeitung der Brüden durchgeführt.

Die Aufarbeitung der Fallfilmverdampfer-Brüden erfolgte durch fraktionierende Kondensation in einem Dephlegmator bei ca. 80°C, wobei sich das Teilkondensat in einem Glaskolben mit Bodenablaßventil und Vakuumschleuse kontinuierlich sammelte. Die unkondensierten Brüden, die im wesentlichen aus Phenol und restlichem Reaktionswasser bestanden, gelangten anschließend zur Totalkondensation (ca. 44°C), bestehend aus zwei auf einem Glaskolben mit Bodenablaßventil und Vakuumschleuse. Restliches Phenol, Wasser und Leichtsieder wurden mit Hilfe einer Kühlfallenstrecke vor der Vakuumpumpe ausgefroren.

10

Die Kühlfalleninhalte und der Inhalt des Kolbens unter der Totalkondensation wurden kontinuierlich in einer Vakuumdestillationskolonne (verspiegelte Füllkörperkolonne, ca. 2 m Höhe und 50 mm Durchmesser, mit mittiger Edukteinspeisung, aufgesetztem Dampfteiler zur Destillatabnahme und Naturumlauferdampfer als Sumpfheizung) eingespeist und bei ca. 170°C Sumpftemperatur und 200 mbar destilliert.

15

Das DPC/Phenol-Gemisch unter dem Kondensator wurde in einer zweiten Destillationskolonne, wie obige Kolonne aber mit einem Durchmesser von 25 mm, bei 200°C Sumpftemperatur und 10 mbar destilliert.

20

Die Apparatur wurde wie in Beispiel 1 beschrieben angefahren, wobei 0,85 Gew.-% Tributylamin statt 1,5 Gew.-% Tetrabutylammoniumphenolat als Base benutzt wurden.

25

Als eine ausreichende Menge an Produkten für die Destillationskolonnen vorhanden war, wurden diese nacheinander angefahren und kontinuierlich betrieben. Nach ca. 207 h war die Apparatur im Gleichgewicht. In den Kühlfallen kondensierte stündlich etwa 7,1 g eines Phenol/Wasser-Gemischs. Mit dem Fallfilmverdampfer wurde, wie in Beispiel 1 mit dem Dünnschichtverdampfer, die pro Stunde im Reaktor gebildete DPC-Menge, gemeinsam mit Phenol und restlichem Reaktionswasser abdestilliert.

30

Das Verhältnis der Fallfilmer-Destillate zum Fallfilmer-Sumpf betrug ca. 5,4 : 1. Der unverdünnte Fallfilmersumpf (vor Filtration, Verdünnung mit Frischphenol und Rückführung) bestand zu ca. 9,8 Gew.-% aus Phenol, zu ca. 56 Gew.-% aus DPC, 5 enthielt ca. 20 Gew.-% Katalysatorsystem. Der restliche Teil des Sumpfes bestand aus schwersiedenden Nebenprodukten.

Das Verhältnis von Teilkondensat zu Totalkondensat (mit Kühlfalleninhalt) betrug 1 : 3,13. Das Teilkondensat bestand aus einem wasserfreien Gemisch aus ca. 10 45 Gew.-% DPC und ca. 55 Gew.-% Phenol sowie Spuren weiterer Stoffe. Als Sumpfprodukt bei der destillativen PhOH/DPC-Trennung wurde ein Roh-DPC mit > 99,5 Gew.-% DPC erhalten. Das Kopfprodukt bestand zu > 99 Gew.-% aus PhOH, etwas TBA und Spuren weiterer Verunreinigungen.

15 Das Totalkondensat bestand aus Phenol, etwas Tributylamin, restlichem Reaktionswasser, etwas DPC und Spuren leichtsiedender Nebenprodukte. Die destillative Aufarbeitung des Totalkondensats ergab als Sumpfprodukt ein wasserfreies ca. 98,8 Gew.-%iges Phenol, was im wesentlichen mit DPC und Tributylamin verunreinigt war. Als Destillat kondensierte Wasser mit geringen Mengen Phenol und 20 Spuren von Leichtsiedern. Das Verhältnis zwischen Sumpf und Destillat betrug etwa 47,5 : 1.

Die beiden abdestillierten Phenolströme der Destillationskolonnen wurden vereinigt und zur Verdünnung des Sumpfprodukts des Fallfilmverdampfers verwendet; ein 25 Teilstrom wurde gemeinsam mit Frischphenol für die Katalysatorergänzungen in Dosierung 1 und 2 eingesetzt.

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mittels HPLC. Die Raum-Zeit-Ausbeute an DPC, bezogen auf den Reaktorinhalt, betrug ca. 90 g DPC/lh. Verkrustungen oder 30 DPC-Verluste wurden nicht beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsmischungen aus der Herstellung von Diarylcarbonaten durch Direktcarbonylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen, bei dem eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxy-
5 verbindung, Wasser, Base und quaternäres Salz enthaltende Reaktionsmischung in einer nur eine theoretische Trennstufe aufweisenden Destillationsapparatur bei Drücken von 1 bis 100 mbar und Temperaturen von 80 bis 160°C aufgetrennt wird in eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyver-
10 bindung, Base und quaternäres Salz enthaltende Flüssigphase und eine Diarylcarbonat, aromatische Hydroxyverbindung und Wasser enthaltende Gasphase, die Flüssigphase dem Reaktionsschritt der Direktcarbonylierung ohne weitere Aufarbeitung wieder zugeführt und die Gasphase anschließend weiter aufgearbeitet wird.
15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Reaktionsmischung einen Platinmetallkatalysator und einen Cokatalysator enthält, die nach der Auftrennung in der Flüssigphase verbleiben und mit dieser, gegebenenfalls nach Abtrennung von deaktivierten Katalysatorbestandteilen, dem Reaktionsschritt
20 der Direktcarbonylierung ohne weitere Aufarbeitung wieder zugeführt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Auftrennung der Reaktionsmischung in einem Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder einem
25 Verdampfer mit Zwangsumlauf und innen oder außen liegenden Heizregistern erfolgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die erhaltene Gasphase durch fraktionierte Kondensation in eine im wesentlichen aus Diarylcarbonat
30 und aromatischer Hydroxyverbindung bestehende Flüssigphase und eine im

wesentlichen aus aromatischer Hydroxyverbindung und Wasser bestehende Gasphase aufgetrennt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, bei dem die erhaltene Flüssigphase destillativ
5 von der aromatischen Hydroxyverbindung befreit und das erhaltene Diaryl-
carbonat gegebenenfalls einer weiteren Reinigung unterzogen wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die abgetrennte aromatische Hydroxy-
verbindung dem Reaktionsschritt der Direktcarbonylierung wieder zugeführt
10 wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, bei dem aus der im wesent-
lichen aus aromatischer Hydroxyverbindung und Wasser bestehenden Gasphase
die aromatische Hydroxyverbindung isoliert und dem Reaktionsschritt der
15 Direktcarbonylierung wieder zugeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/09697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C68/08 C07C69/96		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 507 546 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 7 October 1992 (1992-10-07) cited in the application page 6; claims	1
A	EP 0 749 955 A (BAYER AG) 27 December 1996 (1996-12-27) page 10; claims figures 1,4	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "a" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 April 2000		Date of mailing of the international search report 12/04/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09697

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 507546 A	07-10-1992	US 5142086 A	25-08-1992
		DE 69206862 D	01-02-1996
		DE 69206862 T	22-08-1996
		ES 2082365 T	16-03-1996
		JP 1931936 C	12-05-1995
		JP 5097775 A	20-04-1993
		JP 6057678 B	03-08-1994
EP 749955 A	27-12-1996	DE 19523390 A	09-01-1997
		CA 2179581 A	24-12-1996
		CN 1143071 A	19-02-1997
		JP 9012513 A	14-01-1997
		US 5625091 A	29-04-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. ☐ nation. Aktenzeichen
PCT/EP 99/09697

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C68/08 C07C69/96

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 507 546 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 6; Ansprüche	1
A	EP 0 749 955 A (BAYER AG) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Seite 10; Ansprüche Abbildungen 1,4	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

4. April 2000

12/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 507546 A	07-10-1992	US 5142086 A	25-08-1992
		DE 69206862 D	01-02-1996
		DE 69206862 T	22-08-1996
		ES 2082365 T	16-03-1996
		JP 1931936 C	12-05-1995
		JP 5097775 A	20-04-1993
		JP 6057678 B	03-08-1994
EP 749955 A	27-12-1996	DE 19523390 A	09-01-1997
		CA 2179581 A	24-12-1996
		CN 1143071 A	19-02-1997
		JP 9012513 A	14-01-1997
		US 5625091 A	29-04-1997